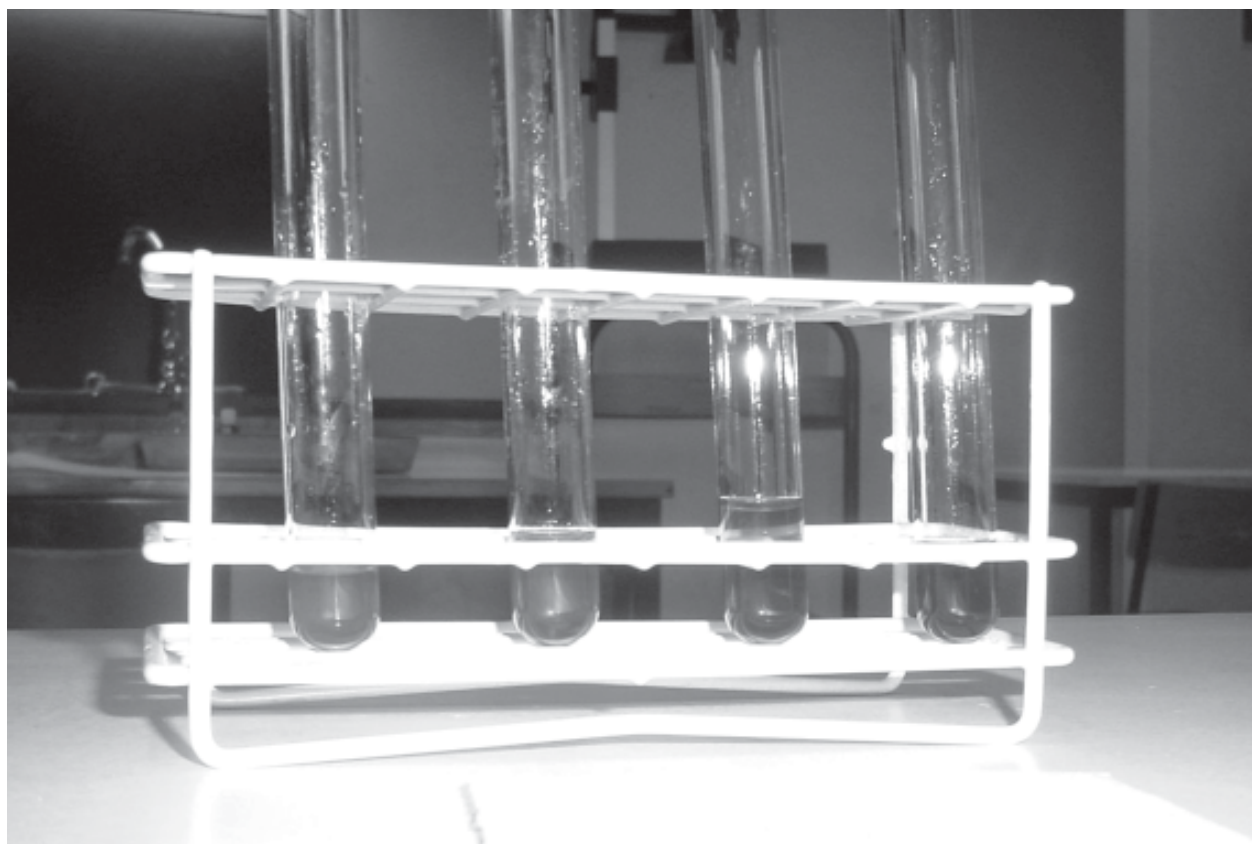
Aula
10

ÁCIDOS E BASES

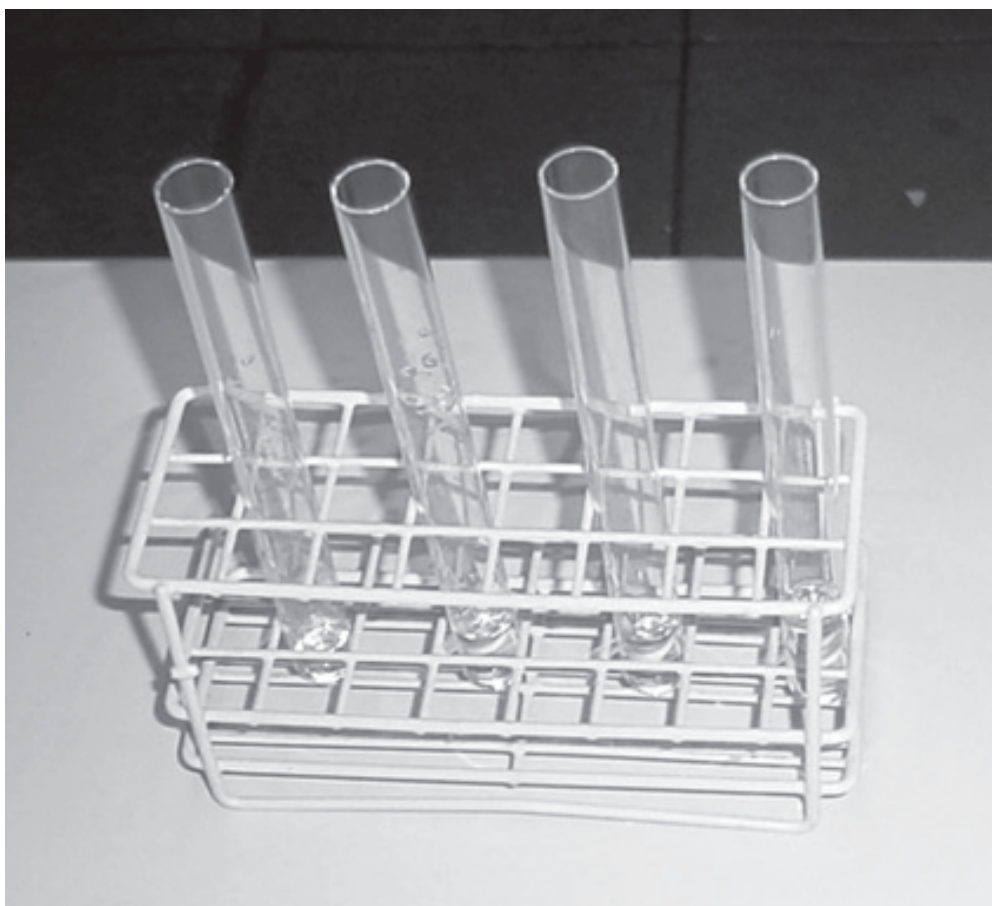
META
Reconhecer a grande variedade de espécies que são classificadas como ácidos e bases.

OBJETIVOS
Ao final desta aula, o aluno deverá:
definir os conceitos de ácidos e bases; e
analisar as reatividades químicas dos ácidos e bases.

PRÉ-REQUISITOS
Conhecimento prévio da natureza das substâncias dissolvidas em diferentes solventes.

Base (Fonte: http://educa.fc.up.pt).

INTRODUÇÃO

Abordaremos nessa última aula, uma grande variedade de espécies que são classificadas como ácidos e bases. Os ácidos e bases são descritos integrando as reações de transferência de próton (Brønsted-Lowry). O equilíbrio de transferência de próton pode ser discutido quantitativamente em termos das constantes de acidez, que são uma medida da força com a qual as espécies doam prótons. Ampliaremos a definição de ácidos e de bases para incluir as reações que envolvem compartilhamento de pares eletrônicos entre um doador e um receptor (Lewis). Por causa da grande diversidade dessas espécies, um escala de força simples não é apropriada. Deste modo, descrevemos duas abordagens: em uma, os ácidos e bases são classificados como "duros" ou "moles"; na outra, os dados termodinâmicos são usados para obter-se uma série de parâmetros característicos de cada espécie.

Ácido (Fonte: http://images.google.com.br).

Os ácidos e as bases são os tipos de substâncias mais presentes no quotidiano, seja nos laboratórios de química, nas indústrias (como componentes dos processos de fabricação ou integrando os produtos fabricados), na vida doméstica (como produtos de limpeza, por exemplo), nos alimentos (especialmente nas frutas), no interior das células (se constituindo na base da vida) ou nos fluidos (suco gástrico, sangue, seiva) dos organismos vivos.

Por esta presença tão marcante, há muito tempo se procura descrever os ácidos e as bases e, desse esforço, surgiram várias definições para essas substâncias. Para os ácidos, talvez a forma mais simples de defini-los é se dizer que ácidos são substâncias de sabor azedo. Esta definição vem da ação causada por tais substâncias sobre um dos sentidos humanos, o paladar. É certo que esta forma não é suficiente para descrevê-los, mas não deixa de ser usada sempre que alguma fruta cítrica é experimentada, especialmente se esta não estiver bem amadurecida.

As bases, freqüentemente, são associadas à sensação saponácea que estas substâncias causam ao tato (outro dos sentidos humanos).

Outra forma usada para classificar uma substância como ácida ou básica é verificar a ação desta sobre os indicadores. Sabe-se, por exemplo, que o papel de tornassol fica vermelho na presença de um ácido e azul na presença de uma base. Este método de classificação, que depende de outro dos sentidos, a visão, continua sendo útil, com resultados práticos importantes nos processos de titulação, desenvolvidos para análises químicas. Porém, a definição dos ácidos e bases com o uso de indicadores é limitada, aplicando-se, somente, a um grupo não muito numeroso de substâncias.

No século XIX, alguns químicos observaram que, em algumas substâncias, o aumento do conteúdo de oxigênio fazia aumentar a acidez dessas substâncias. Entre estes químicos estava Lavoisier, que chegou a propor uma primeira definição, com alguma base científica, para os ácidos. Na época, os ácidos clorídrico, bromídrico e iodídrico já eram conhecidos, mas, não se sabia quais as suas verdadeiras composições. Ao mesmo tempo, já se conhecia a composição de alguns ácidos que contem oxigênio (oxiácidos, como o HNO_3 e o H_2SO_4, entre outros) e já se observava que a acidez crescia com o aumento do percentual do oxigênio nesses compostos.

Analisando este fato, Lavoisier associou a acidez à presença do oxigênio nas substâncias, considerando este elemento como o gerador da acidez. Isto, porém, nem sempre acontece, pois existem substâncias sem oxigênio – como o HCl – cuja acidez é superior à de outras que contêm oxigênio – como o HClO e o $HClO_2$.

Mesmo essas idéias preliminares não tendo sido suficientes para descrever os ácidos e as bases, não se pode dizer que sejam erradas. Elas carecem de uma base científica segura, podem ser incompletas e, por ve-

zes equivocadas. Mas, se constituíram nos passos iniciais para a consolidação dos conhecimentos sobre os ácidos e as bases. A partir daí, muitos outros passos foram dados, com o surgimento de várias definições que hoje enquadram quase todas as substâncias como sendo ácidas ou básicas. Essas definições também mostram que uma mesma substância pode funcionar como ácido sob determinadas condições, ou como base, sob outras condições, conforme está descrito adiante.

Todas as chamadas teorias dos ácidos e das bases apresentadas a seguir – que na verdade são definições – continuam sendo utilizadas, pois, cada uma delas pode ser aplicada em sistemas apropriados com bastante proveito, dependendo, portanto, de cada situação particular. Além disso, pode ser visto que as definições mais restritas, mesmo aquelas emitidas preliminarmente, são sempre compatíveis com as mais abrangentes.

TEORIA DE ARRHENIUS

Em 1884, Arrhenius sugeriu a sua definição a partir de estudos sobre reações dessas substâncias em meio aquoso. Definiu:

Ácidos: Substâncias que possuem hidrogênio e reagem com a água liberando íons hidrogênio.

Bases: Substâncias que reagem com água liberando íons hidroxila (OH^-).

Ele propôs a teoria da dissociação eletrostática e propôs a auto-ionização da água.

$$H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$$

ou

$$2H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$$

Sendo que ocorrem as seguintes reações:

$$HCl_{(g)} \longrightarrow H^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$$

$$NaOH_{(s)} \longrightarrow Na^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$$

Se misturarmos as duas soluções, temos uma reação de neutralização:

$$\underset{\text{Base}}{NaOH_{(aq)}} + \underset{\text{ácido}}{HCl_{(aq)}} \longrightarrow \underset{\text{sal}}{NaCl_{(aq)}} + \underset{\text{água}}{H_2O_{(l)}}$$

Ou simplesmente:

$$OH^-_{(aq)} + H^+_{(aq)} \longrightarrow H_2O_{(l)}$$

Em soluções aquosas, a concentração de íons H^+ (expresso como $[H^+]$) pode ser expressa em unidades de pH, onde:

$$pH = \log \frac{1}{[H^+]} \quad \text{ou} \quad pH = -\log[H^+]$$

Rigorosamente, a atividade deveria ser utilizada no lugar de concentração. Podemos expressá-lo em uma vasta unidade de grandeza.

$$pH = 0 \quad \text{até} \quad pH = 14$$

Outros sistemas envolvendo outros solventes com a amônia líquida e o SO_2, podem ser análogos aos solventes aquosos, como mostrado na equação abaixo:

$$HCl_{(aq)} + NH_{3(l)} \longrightarrow NH_4^+{}_{(am)} + Cl^-{}_{(am)}$$

CONSTANTES DE IONIZAÇÃO

Como já foi visto, a água sofre auto-ionização:

$$2H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O^+{}_{(aq)} + OH^-{}_{(aq)}$$

A constante de equilíbrio para a reação, K_1:

$$K_1 = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]^2}$$

Em soluções diluídas o solvente, a água, está em grande excesso. Assim, podemos eliminar o denominador da equação acima. A expressão resultante é chamada de constante do produto iônico da água e é escrita K_w:

$$K_w = [H^+]\,[OH^-]$$

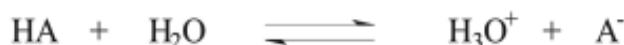
Como a 25 °C, $K_w = 1{,}0 \times 10^{-14}$, logo temos:

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] = 1{,}0 \times 10^{-14}\ mol^2.L^{-2}$$

Os termos $H^+{}_{(aq)}$ e $H_3O^+{}_{(aq)}$ são muito utilizados pelos químicos, de maneira intercambiável, para representar o próton hidratado. Desta forma, a reação de auto-ionização da água bem como a sua constante de equilíbrio possa também ser escrita das seguintes formas:

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] = [H^+][OH^-] = 1{,}0 \times 10^{-14}\ mol^2.L^{-2}\ (25\ C)$$

Ácidos, como HA, aumentam a concentração de H_3O^+:

$$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$$

A constante de ionização do ácido (**K_a**) pode ser expressa:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]\,[OH^-]}{[HA]\,[H_2O]} \quad \text{ou} \quad K_a = \frac{[H_3O^+]\,[OH^-]}{[HA]}$$

A constante de ionização pode ser expressa com um valor de pK_a (análogo a pH).

$$pK_a = \log \frac{1}{K_a} \quad \text{ou} \quad pK_a = -\log K_a$$

O pK_a é uma *medida da força* de um ácido. Veremos que a força ácida aumenta da esquerda para direita na Tabela periódica.

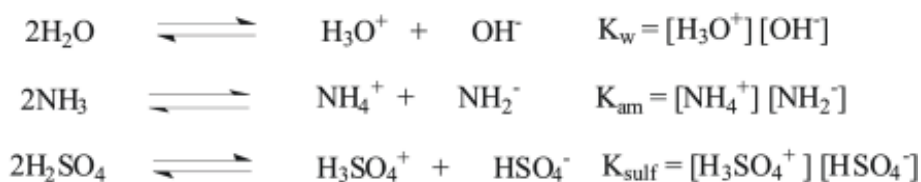
	CH_4	NH_3	H_2O	HF
pKa	46	35	16	3 (mais ácido)

DEFINIÇÃO FUNDAMENTADA NO SISTEMA SOLVENTE

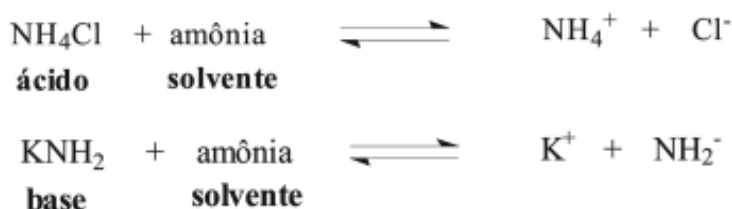
Muitos compostos usados como solventes se auto-ionizam formando cátions e ânions, em processos semelhantes aos que acontecem com a água, conforme pode ser visto nas equações:

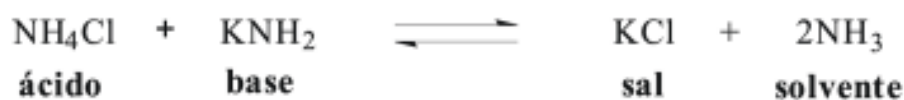
$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^- \qquad K_w = [H_3O^+]\,[OH^-]$$

$$2NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + NH_2^- \qquad K_{am} = [NH_4^+]\,[NH_2^-]$$

$$2H_2SO_4 \rightleftharpoons H_3SO_4^+ + HSO_4^- \qquad K_{sulf} = [H_3SO_4^+]\,[HSO_4^-]$$

Por analogia, pode-se ampliar a definição de Arrhenius para ácidos e bases: ácidos são substâncias que fazem aumentar a concentração do cátion resultante da auto-ionização do solvente; e bases são substâncias que fazem aumentar a concentração do ânion resultante da auto-ionização deste solvente.

$$\underset{\textbf{ácido}}{NH_4Cl} + \underset{\textbf{solvente}}{\text{amônia}} \rightleftharpoons NH_4^+ + Cl^-$$

$$\underset{\textbf{base}}{KNH_2} + \underset{\textbf{solvente}}{\text{amônia}} \rightleftharpoons K^+ + NH_2^-$$

Analisando-se agora a reação do cloreto de amônia com o amideto de potássio:

$$\underset{\textbf{ácido}}{NH_4Cl} + \underset{\textbf{base}}{KNH_2} \rightleftharpoons \underset{\textbf{sal}}{KCl} + \underset{\textbf{solvente}}{2NH_3}$$

se pode dizer que esta é uma típica reação ácido-base, uma vez que o ácido (cloreto de amônia), neutraliza a base (amideto de potássio), formando um sal (KCl) e regenerando o solvente (amônia).

DEFINIÇÃO DE BRONSTED-LOWRY

Em 1923 Bronsted e Lowry propuseram que o as aspecto essencial de uma reação ácido-base é a transferência de um próton de uma espécie para outra. Classificou como um ácido, qualquer substância que atue como um doador de prótons (H^+) e, base sendo qualquer substância que atue como um receptor de prótons.

Essa definição se aplica ao comportamento da transferência do próton em qualquer solvente e mesmo na ausência de solvente. Exemplo:

$$HF_{(g)} + H_2O_{(l)} \longrightarrow H_3O^+_{(aq)} + F^-_{(aq)}$$

ácido

$$NH_{3(aq)} + H_2O_{(l)} \longrightarrow NH_4^+{}_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$$

base

A transferência de prótons entre um ácido e uma base é sempre um processo rápido, podendo ocorrer nas duas direções. Assim, logo se estabelecem equilíbrios dinâmicos, que veremos a seguir.

A água é um exemplo de uma substância anfiprótica, uma substância que pode atuar como um ácido de Bronsted quanto como base de Bronsted.

a) Ácidos e Bases Conjugados

A característica central da química ácido-base de Bronsted em solução aquosa é que rapidamente atinge o equilíbrio de transferência de próton.

O equilíbrio de Bronsted geral é:

$$\text{ácido}_1 + \text{base}_2 \rightleftharpoons \text{ácido}_2 + \text{base}_1$$

A base_1 é a base conjugada de ácido_1 e ácido_2 é o ácido conjugado da base_2. A base conjugada é gerada após a perda de um próton. O ácido conjugado é uma espécie formada quando um próton é ganho.

$$HNO_3(aq) + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + NO_3^-{}_{(aq)}$$

ácido forte **base fraca** **ácido forte** **base fraca**

Os ácidos e bases fortes, ao reagirem produzem, respectivamente bases e ácidos conjugados fracos.

A água, que numa reação participa como base e na outra como ácido, é uma substância anfótera ou anfiprótica.

$HNO_{3(g)}$	+	$H_2O_{(l)}$	$\rightleftharpoons$	$NH_4^+{}_{(aq)}$	+	$OH^-{}_{(aq)}$
base fraca		**ácido fraco**		**ácido forte**		**base fraca**

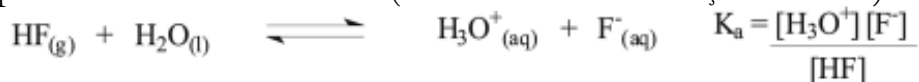
ATIVIDADES

1. Qual é a base conjugada de cada um dos seguintes ácidos: $HClO_4$, H_2S, PH_4^+, HCO_3^-?
2. Qual é o ácido conjugado de cada um das seguintes bases: CN^-, SO_4^{2-}, H_2O, HCO_3^-?

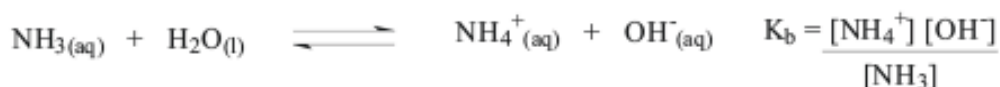
COMENTÁRIO SOBRE AS ATIVIDADES

A base conjugada de uma substância é simplesmente a substância de origem *menos um próton*, enquanto que o ácido conjugado de uma substância é a substância de origem *mais um próton*. Logo:
a) $HClO_4$ menos um próton (H^+) é ClO_4^-. As outras bases conjugadas são HS^-, PH_3, CO_3^{2-}.
b) CN^- mais um próton (H^+) é HCN. Os outros ácidos conjugados são HSO_4^-, H_3O^+, H_2CO_3.
Observação: O íon hidrogenocarbonato (HCO_3^-) é anfótero: pode agir como ácido ou como base.

b) As forças dos ácidos de Bronsted
A força de um ácido de Bronsted, como o HF, em solução aquosa é expressa pela sua constante de acidez (ou constante de ionização de ácido).

$$HF_{(g)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O^+{}_{(aq)} + F^-{}_{(aq)} \qquad K_a = \frac{[H_3O^+][F^-]}{[HF]}$$

Valores de K_a <<1 (K_a = $3,5.10^{-4}$) indica que somente uma fração muito pequena de moléculas de HF estão desprotonadas em água.

O equilíbrio de transferência de próton característico de uma base, como NH_3, pode ser expresso pela constante de basisidade (K_b).

$$NH_{3(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons NH_4^+{}_{(aq)} + OH^-{}_{(aq)} \qquad K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$$

K_b= $1,8.10^{-5}$ (K << 1), indicando que somente uma pequena fração de NH_3 estão protonados em água.

A transferência de próton de uma molécula de água para outra é chamada autoprotólise (ou auto-ionização), como já foi descrito anteriormente.

$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^- \qquad K_w = [H_3O^+][OH^-]$$

Como o valor de $K_w = 1{,}0.10^{-14}$ a 25°C, podemos reescrever a equação da seguinte maneira:

$$K_w = K_a \cdot K_b$$

Conclui-se que quanto maior o valor de K_b menor o valor de K_a. Isto é, quanto mais forte for a base, mais fraco será seu ácido conjugado.

Podemos indicá-las como:

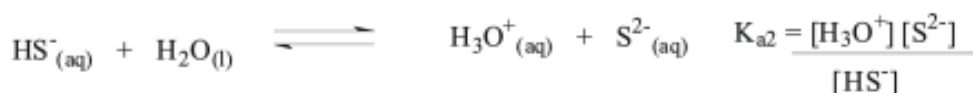
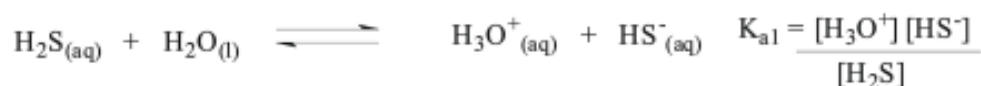
$$pK_w = pK_a \cdot pK_b \qquad pK_w = 14$$

Um ácido ou uma base pode ser classificado como forte ou fraco de acordo com o valor de suas constantes de acidez, usando a seguinte regra:
– $pK_a < 0$ ($K_a >> 1$) → ácido forte
– $pK_a > 0$ ($K_a < 1$) → ácido fraco
– Base forte: é uma espécie que está totalmente protonado em água. (Ex: O_2)
– Base fraca: é uma espécie que está parcialmente protonada em solução (Ex.: NH_3).

c) Ácidos polipróticos

Um ácido poliprótico é uma substância que pode doar mais do que um próton. Ex.: H_2S há duas doações de prótons sucessivas.

$$H_2S_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + HS^-_{(aq)} \qquad K_{a1} = \frac{[H_3O^+][HS^-]}{[H_2S]}$$

$$HS^-_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + S^{2-}_{(aq)} \qquad K_{a2} = \frac{[H_3O^+][S^{2-}]}{[HS^-]}$$

$$K_{a1} > K_{a2}$$

O decréscimo de K_a é compatível com um modelo eletrostático do ácido, no qual, a segunda desprotonação, um próton deve se separar de um centro com uma carga mais negativa do que na primeira desprotonação, com um trabalho eletrostático adicional deve ser realizado para remover o próton carregado positivamente, a desprotonação torna-se menos favorável.

DEFINIÇÃO DE LEWIS

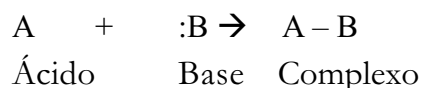
No mesmo ano que Bronsted e Lowry lançam a sua definição para ácidos e bases (1923). Lewis lançou outra definição para tais espécies,

que é muito mais abundante, que veio a alcançar repercussão cerca de 10 anos depois.

Um ácido de Lewis é uma substância que atua como receptora de um par de elétrons. Uma base de Lewis é uma substância que atua como doadora de um par de elétrons.

A reação fundamental dos ácidos e bases de Lewis é a formação de um complexo, A-B e unem-se compartilhando um par de elétrons fornecido pela base.

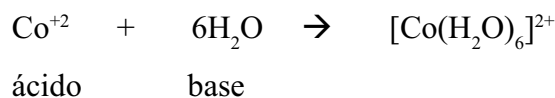
A + :B → A – B

Ácido Base Complexo

EXEMPLOS DE ÁCIDOS E BASES DE LEWIS

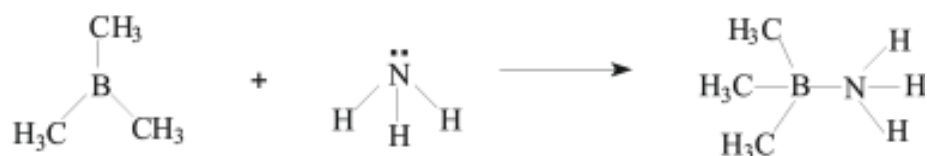
Como o próton não é essencial para a definição de um ácido e uma base de Lewis, um conjunto mais amplo de substâncias pode ser classificado como ácidos e bases, tanto no esquema de Lewis quanto de Bronsted.

1. Um cátion metálico pode ligar-se a um par de elétrons fornecido por uma base em um **composto de coordenação**.

Co^{+2} + $6H_2O$ → $[Co(H_2O)_6]^{2+}$

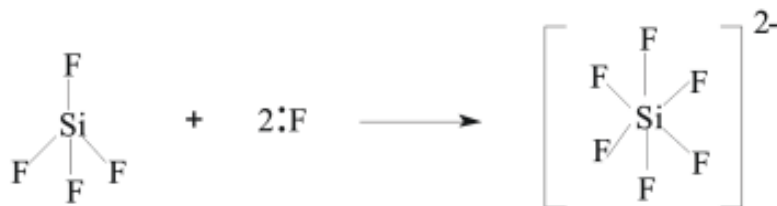
ácido base

Em alguns casos o cátion metálico interage com os elétrons p de uma base. Ex.: Ag^+ e benzeno.

2. Uma molécula com um octeto incompleto pode completar seu octeto aceitando um par de elétrons.

$B(CH_3)_3$ + $:NH_3$ → $(H_3C)_3B{-}NH_3$

3. Uma molécula ou íon com o octeto completo pode ser capaz de rearranjar seus elétrons de valência e aceitar um par de elétron adicional.

CO_2 + OH^- → HCO_3^-

4. Uma molécula ou íon pode ser capaz de expandir sua camada de valência (ou simplesmente ser grande o suficiente) para acertar um outro par de elétrons.

SiF_4 + $2:F^-$ → $[SiF_6]^{2-}$

5. Uma molécula de camada fechada pode ser capaz de usar um dos seus orbitais antiligantes para acomodar pares de elétrons. Um exemplo é a habilidade das moléculas de tetracianoetileno (TCNE) em aceitar pares de elétrons nos seus orbitais p e assim gerar um ácido.

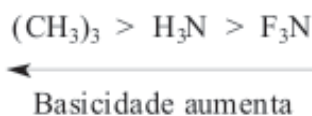
FORÇA DOS ÁCIDOS E BASES DE LEWIS

Uma das desvantagens dessa teoria é que não há escala para medir a força dos ácidos e bases, já que a força de uma substância ácida ou básica não é constante, variando de um solvente para outro e também de uma reação para outra.

É de se esperar que quanto maior a capacidade de uma espécie química em receber pares eletrônicos, maior seja a sua acidez de Lewis. E quanto maior a sua capacidade de doar elétrons, maior será sua basicidade. Assim, a basicidade de Lewis dos derivados trisubstituídos de amônia variam na ordem inversa da eletronegatividade dos substituintes:

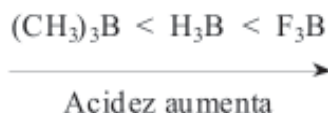
$$(CH_3)_3 > H_3N > F_3N$$

$$\xleftarrow{\hspace{4cm}}$$

Basicidade aumenta

Da mesma forma, a acidez de Lewis dos boranos trisubstituidos, aumenta com o crescimento da eletronegatividade dos substituintes:

$$(CH_3)_3B < H_3B < F_3B$$

$$\xrightarrow{\hspace{4cm}}$$

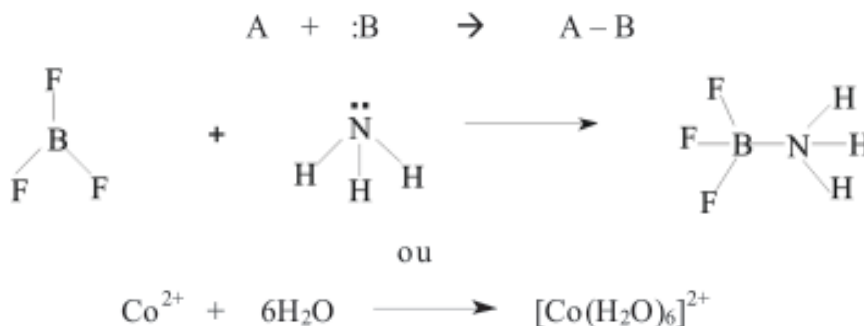
Acidez aumenta

FORMAÇÃO DE COMPLEXOS

A reação ácido-base de Lewis mais simples que ocorre em fase gasosa ou em solventes não coordenantes é a formação de complexos.

$$A + :B \rightarrow A-B$$

$$BF_3 + :NH_3 \longrightarrow F_3B-NH_3$$

ou

$$Co^{2+} + 6H_2O \longrightarrow [Co(H_2O)_6]^{2+}$$

Essas reações envolvem ácidos e bases de Lewis que são estáveis, tanto em fase gasosa quanto em solventes que não formam complexos com ele. O caráter exotérmico de formação do complexo deriva do fato

de que os novos orbitais ligantes formados são povoados pelos dois elétrons fornecidos pela base, enquanto que o orbital antiligante recém formado está desocupado. Como resultado, há um abaixamento global da energia quando a ligação se forma.

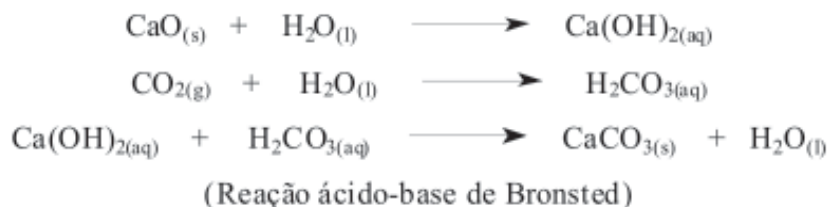
DEFINIÇÃO DE LUX- FLOOD

Em contraste coma definição de Bronsted, que enfatiza o próton como a principal espécie nas reações ácido-base, a definição proposta por Lux e ampliada por Flood (1947), descreve o comportamento dos ácidos e das bases tendo como referência a transferência do íon óxido (O^{2-}) entre as espécies.

$$CaO_{(s)} + H_2O_{(l)} \longrightarrow Ca(OH)_{2(aq)}$$

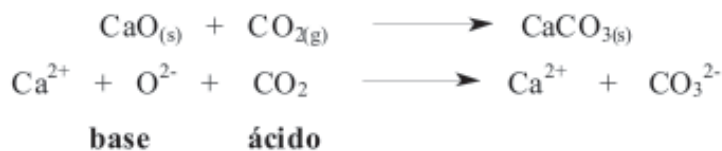
$$CO_{2(g)} + H_2O_{(l)} \longrightarrow H_2CO_{3(aq)}$$

$$Ca(OH)_{2(aq)} + H_2CO_{3(aq)} \longrightarrow CaCO_{3(s)} + H_2O_{(l)}$$

(Reação ácido-base de Bronsted)

Na reação direta entre dois óxidos, sem produção de compostos intermediários, também se forma o carbonato de cálcio.

$$CaO_{(s)} + CO_{2(g)} \longrightarrow CaCO_{3(s)}$$

$$Ca^{2+} + O^{2-} + CO_2 \longrightarrow Ca^{2+} + CO_3^{2-}$$

base **ácido**

É também uma reação ácido-base, porém a transferência que ocorre é do íon óxido e não do íon hidrogênio.

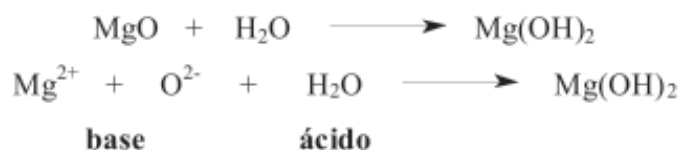
$$3Na_2O_{(s)} + P_2O_{5(s)} \longrightarrow 2Na_3PO_{4(s)}$$

base **ácido**

O ácido metálico funciona como doador do íon óxido e óxidos dos elementos ametálicos funcionam como receptores do íon óxido. Definiu-se: bases como sendo doadores de íon óxido e ácidos como sendo receptores de íon óxidos.

Esta definição é bastante útil quando se estudam reações que acontecem sem a presença de um solvente, como ocorre nas reações a altas temperaturas, o que é encontrado nos processos cerâmicos ou em metalurgia, por exemplo.

$$MgO + H_2O \longrightarrow Mg(OH)_2$$

$$Mg^{2+} + O^{2-} + H_2O \longrightarrow Mg(OH)_2$$

base **ácido**

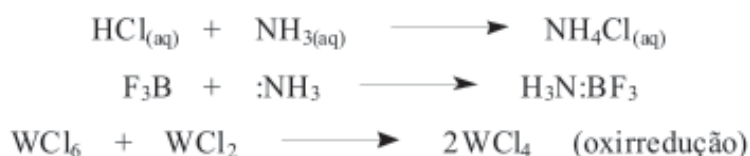
DEFINIÇÃO DE USANOVICH

Em sua proposta Usanovich elimina a restrição contida nas definições de Lewis, nas quais se tem, como referência, a transferência de pares de elétrons. Define:
Ácidos: espécies químicas que reagem com bases, fornecendo cátions ou aceitando ânions ou elétrons.
Bases: espécies químicas, que reagem com ácidos fornecendo ânions ou elétrons, ou se combinando com cátions.

Esta definição incluiu todas as definições classificadas como ácidos e base de Lewis, e as reações de oxirredução que envolvem transferência de elétrons. Exemplo:

$$HCl_{(aq)} + NH_{3(aq)} \longrightarrow NH_4Cl_{(aq)}$$

$$F_3B + :NH_3 \longrightarrow H_3N:BF_3$$

$$WCl_6 + WCl_2 \longrightarrow 2WCl_4 \quad \text{(oxirredução)}$$

Muitos criticam as definições de Usanovich por incluir praticamente todas as reações químicas.

ÁCIDOS E BASES "DUROS" E "MOLES"

O próton (H^+) foi o receptor-chave do par eletrônico na discussão de força ácida e básica de Bronsted. Quando consideramos os ácidos e as bases de Lewis, devemos reconhecer uma grande variedade de receptores e desta forma mais fatores que influenciam as interações entre os doadores de par eletrônico e os receptores em geral.

CLASSIFICAÇÃO DOS ÁCIDOS E DAS BASES

É útil, quando estudamos as interações dos ácidos e das bases de Lewis contendo os elementos da tabela periódica, considerar no mínimo duas classes principais de substância. A classificação de substâncias como ácidos e bases "duros" e "moles" foi introduzida por R.G. Pearson; ela é uma generalização – e uma renomeação mais enfática da distinção entre dois tipos de comportamento que, na origem, foram identificados simplesmente como "classe a" e "classe b", respectivamente, por Ahrland Chatt, e Davies.

As duas classes são identificadas empiricamente pela ordem oposta das forças (medida pela constante de equilíbrio, Kf, para a formação do complexo) com as quais eles formam complexos com bases de íons haletos:

· Ácidos "duros" ligam-se na ordem: $I^- < Br^- < Cl^- < F^-$
· Ácidos "moles" ligam-se na ordem: $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$

Uma classificação similar pode ser aplicada aos ácidos e às bases moleculares neutras.Por exemplo, o ácido de Lewis fenol forma um complexo mais estável pela ligação de hidrogênio ao $(C_2H_5)_2O$: do que ao $(C_2H_5)_2S$:. Este comportamento é análogo à preferência de Al^{3+} para o F^- em relação ao Cl^-. Ao contrário, o ácido de Lewis I_2 forma um complexo mais estável com o $(C_2H_5)_2S$:. Podemos concluir que o fenol é "duro" enquanto que o I_2 é "mole".

Em geral, os ácidos são identificados como "duros" ou "moles" pela estabilidade dos complexos que eles formam, como exposto para os íons haletos acima e para as outras espécies, como segue:

- Ácidos "duros" ligam-se na ordem: $R_3P << R_3N, R_2S << R_2O$
- Bases "moles" ligam-se na ordem: $R_2O << R_2S, R_3N << R_3P$

A partir da definição de dureza, conclui-se que:

- Ácidos "duros" tendem a ligarem-se a bases duras.
- Ácidos "moles" tendem a ligarem-se a bases moles.

Quando as espécies são analisadas com estas regras em mente, é possível identificar a classificação resumida na Tabela 1.

Tabela 1: Classificação dos ácidos e bases.

	"Duros"	"Fronteira"	"Moles"
Ácidos	H^+, Li^+, Na^+, K^+, Be^{2+}, Mg^{2+}, SO_3, BF_3	Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, SO_2, BBr_3	Cu^+, Ag^+, Au^+, Tl^+, Hg^+, Pd^{2+}, Cd^{2+}, Pt^{2+}, Hg^{2+}, BH_3
Bases	F^-, OH^-, H_2O, NH_3, CO_3^{2-}, O^{2-}, PO_4^{3-}	NO_2^-, SO_3^{2-}, N_3^-, N_2, C_6H_5N, SCN^-	H^-, R^-, CN^-, CO, I^-, SCN, R_3P, C_6H_6, R_2S

A INTERPRETAÇÃO DE DUREZA

A ligação entre ácidos e bases duros pode ser descrita aproximadamente como interações iônicas ou dipolo-dipolo. Ácido e bases "moles" são mais polarizáveis do que ácidos e bases "duros"; assim, a interação ácido-base tem um caráter covalente mais pronunciado.

Embora o tipo de formação da ligação seja a razão principal para a distinção entre as duas classes, não devemos esquecer que há outras contribuições para a energia de Gibbs da formação de complexo e conseqüentemente para a constante de equilíbrio. Entre estas contribuições, estão:

- O rearranjo dos substituintes do ácido e da base, que pode ser necessário para permitir a formação do complexo.
- A repulsão estérica entre os substituintes nos ácidos e nas bases.
- A competição com o solvente em reações em solução.

Exemplo: Os minérios comuns de níquel e de cobre são sulfetos. Já o alumínio é obtido do óxido e o cálcio do carbonato. Estas observações podem ser explicadas em termos de dureza?
Resolução: A partir da Tabela 5, sabemos que O^{-2} e CO_3^{2-} são bases "duras", S^{2-} é uma base "mole". A tabela também mostra que os cátions Ni^{2+} e Cu^{2+} são consideravelmente ácidos mais "moles" do Al^{3+} ou Ca^{2+}. Consequentemente, as regras de "duro-duro" e "mole-mole" esclarecem a escolha observada.

CONCLUSÃO

Esta aula foi fundamental por propiciar ao aluno a oportunidade de entender os fenômenos envolvidos em algumas espécies de reações químicas. Dentro deste contexto, ao final desta aula vocês deverão estar aptos a reconhecer quando uma espécie se comporta como ácido e/ou como base; compreender as diferentes definições de ácidos e base, segundo as teorias de Arrhenius, Bronsted-Lowry, Lewis e Usanovich, bem como diferenciar ácidos e bases moles e duros.

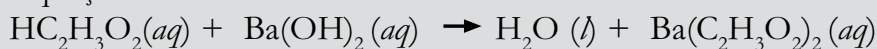
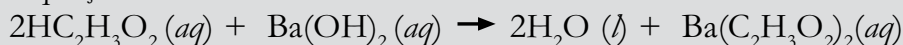
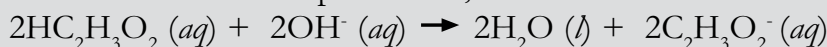
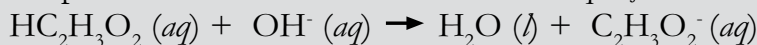
RESUMO

O primeiro reconhecimento da existência de ácidos e bases foi baseado, perigosamente, no critério do gosto e do tato: os ácidos eram azedos e as bases lembravam sabão. Uma maior compreensão química das suas propriedades emergiu da concepção de Arrhenius de um ácido como um composto que produzia íons hidrogênio em água (H^+). As definições modernas, estão baseadas em uma gama maior de reações químicas. As definições de Bronsted – Lowry enfocam a transferência de próton, e a de Lewis está baseada na interação de moléculas e íons doadores e receptores de pares eletrônicos. Todas as chamadas teorias dos ácidos e das bases apresentadas nessa aula continuam sendo usadas, pois cada uma delas pode ser aplicada em sistemas apropriados, dependendo de cada situação particular.

ATIVIDADES

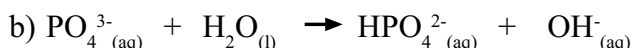
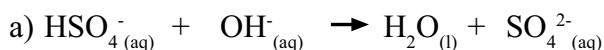
1. Classifique os seguintes compostos iônicos como solúveis ou insolúveis em água: (a) carbonato de sódio (Na_2CO_3); (b) Sulfato de chumbo ($PbSO_4$).
a) De acordo com esta tabela a maioria dos carbonatos é insolúvel, mas carbonatos de cátions de metais alcalinos são uma exceção à regra. Portanto, Na_2CO_3 é solúvel em água.
b) Por outro lado, esta tabela nos mostra que a maioria dos sulfatos é solúvel; porém, o $PbSO_4$ é também uma exceção e sendo assim é insolúvel.
2. a) Escreva uma equação química completa e balanceada para a relação entre soluções aquosas de ácido acético ($HC_2H_3O_2$) e hidróxido de bário ($Ba(OH)_2$).
b) Escreva a equação iônica simplificada para essa reação.

COMENTÁRIO SOBRE AS ATIVIDADES

1. Dados os nomes e as fórmulas dos dois compostos podemos determinar se eles serão solúveis ou insolúveis usando a Tabela 2. Entretanto, precisamos prestar a atenção nos ânions de cada composto porque a tabela é organizada por ânions.
2. Inicialmente escreveremos a reação de neutralização para, em seguida, determinarmos a composição do sal, e analisarmos qual é o cátion da base e o ânion do ácido. Assim,
a) O sal conterá o ânion da base (Ba^{2+}) e o ânion do ácido ($C_2H_3O_2^-$). Logo, a formula do sal é $Ba(C_2H_3O_2)_2$. De acordo com as regras de solubilidade da Tabela 2, esse composto é solúvel. Escreveremos a equação de neutralização:
Equação não balanceada:
$HC_2H_3O_2(aq) + Ba(OH)_2(aq) \rightarrow H_2O(l) + Ba(C_2H_3O_2)_2(aq)$
Equação balanceada:
$2HC_2H_3O_2(aq) + Ba(OH)_2(aq) \rightarrow 2H_2O(l) + Ba(C_2H_3O_2)_2(aq)$
b) Para escrevermos a equação iônica, devemos determinar se os eletrólitos envolvidos são fortes ou fracos. O $HC_2H_3O_2$ é um eletrólito fraco (ácido fraco), $Ba(OH)_2$ é um eletrólito forte e $Ba(C_2H_3O_2)_2$ também é um eletrófilo forte. Logo, a equação iônica completa é:
$2HC_2H_3O_2(aq) + Ba^{2+}(aq) + 2OH^-(aq) \rightarrow 2H_2O(l) + Ba^{2+}(aq) + 2C_2H_3O_2^-(aq)$
Eliminando os íons espectadores, obtemos:
$2HC_2H_3O_2(aq) + 2OH^-(aq) \rightarrow 2H_2O(l) + 2C_2H_3O_2^-(aq)$
Simplificando os coeficientes obtemos a equação iônica simplificada:
$HC_2H_3O_2(aq) + OH^-(aq) \rightarrow H_2O(l) + C_2H_3O_2^-(aq)$

AUTO-AVALIAÇÃO

1. Identifique o ácido de Brønsted e sua base conjugada nas seguintes reações:

a) $HSO_4^-{}_{(aq)}$ + $OH^-{}_{(aq)}$ → $H_2O_{(l)}$ + $SO_4^{2-}{}_{(aq)}$

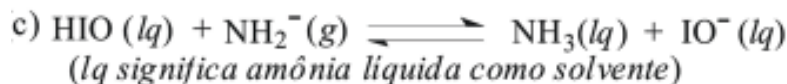
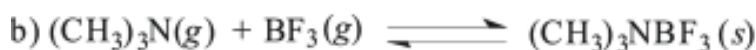
b) $PO_4^{3-}{}_{(aq)}$ + $H_2O_{(l)}$ → $HPO_4^{2-}{}_{(aq)}$ + $OH^-{}_{(aq)}$

2. Quais dentre os seguintes compostos são ácidos ou bases de Brønsted em água? (a) KCl; (b) HClO; (c) HF; (d) $Ca(OH)_2$?

3. Se uma substância for uma base de Arrhenius, ela é necessariamente uma base de Brønsted-Lowry? Ela é necessariamente uma base de Lewis? Justifique a sua resposta.

4. Identifique o ácido de Lewis e a base de Lewis entre os reagentes em cada uma das seguintes reações:

a) $CN^-(aq) + H_2O\ (l) \rightleftharpoons NCN(aq) + OH^-(aq)$

b) $(CH_3)_3N(g) + BF_3(g) \rightleftharpoons (CH_3)_3NBF_3\ (s)$

c) $HIO\ (lq) + NH_2^-\ (g) \rightleftharpoons NH_3(lq) + IO^-\ (lq)$
(lq significa amônia liquida como solvente)

5. Escreva a equação balanceada para a reação de ácido carbônico (H_2CO_3) e hidróxido de potássio (KOH). Qual o sal resultante da reação?

6. Em cada um dos seguintes sais, um dos dois, o cátion ou o ânion, é um ácido fraco ou uma base fraca. Escreva a equação química da reação de transferência do próton entre esse cátion, ou ânion, e a água. a) NaC_6H_5O; b) KClO; c) C_5H_5NHCl; (d) NH_4Br.

7. A piridina forma um complexo ácido-base de Lewis mais forte com SO_3 do que com o SO_2. Entretanto, a piridina forma um complexo mais fraco com SF_6 do que com SF_4. Explique a diferença.

8. Explique as expressões “duro reage com duro” e “mole reage com mole”.

REFERÊNCIAS

MAHAN, B. M.; MYERS, R. J. **Química um curso universitário**. 4 ed. São Paulo: Editora Edgard Bücher LTDA, 1995.
SHRIVER, D. F.; et al. **Inorganic Chemistry**. 2 ed. Oxford: Oxford University Press. 1994.
BARROS, H.L.C. **Química inorgânica, uma introdução**. Belo Horizonte: SEGRAC, 1995.
LEE, J. D. **Química Inorgânica não tão concisa**. 5 ed. Editora Edgard Blücher, 1997.
ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de Química.** Questionando a vida moderna e o meio ambiente. 3 ed. Editora Bookman, 2006.
BRADY, J.; HUMISTON, G. E. **Química Geral,** v. 1. Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 1986.